

GALVANNEALED STEEL SHEET EXCELLENT IN FILM ADHESION AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP9078214
Publication date: 1997-03-25
Inventor: HORI MASAHICO; NAKAMORI TOSHIO; MIKI KEIJI
Applicant: SUMITOMO METAL IND
Classification:
- International: C23C2/02; C23C2/28; C23C2/02; C23C2/28; (IPC1-7): C23C2/02; C23C2/28
- European:
Application number: JP19950231562 19950908
Priority number(s): JP19950231562 19950908

JP PATENT 2993404

[Report a data error here](#)

Abstract of JP9078214

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the content of Al remaining on the grain boundary of a plating film and a steel sheet after alloying treatment and to improve its film adhesion by regulating the steel sheet compsn., preannealing conditions and galvanizing and alloying treatment conditions. **SOLUTION:** The concn. of Fe in the film after alloying treatment is regulated to 8 to 11%, and the content of Al in the grain boundary of the film and the surface of the steel sheet is regulated to >=20mg/m². As for a means of satisfying the above conditions, at first, a base metal steel sheet is composed of a P-added steel contg., by weight, 0.010 to 0.10% P and 0.05 to 0.20% Si and satisfying Si%>=P%. The temp. of this steel sheet is raised to the temp. range of 600 to 900 deg.C in a reduction annealing stage, thereafter, it is cooled to 600 deg.C at >=10 deg.C/sec cooling rate, and the steel sheet at a prescribed temp. is immersed in a galvanizing bath of 0.08 to 0.2% Al content to form a film. Thereafter, it is subjected to alloying treatment under heating to the temp. range of 480 to 550 deg.C so as to regulate the average temp. rising rate in the temp. range from 420 to 550 deg.C to >=20 deg.C/sec.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-78214

(43)公開日 平成9年(1997)3月25日

(51)Int.Cl.⁶

C 23 C 2/02
2/28

識別記号 庁内整理番号

F I
C 23 C 2/02
2/28

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全12頁)

(21)出願番号 特願平7-231562

(22)出願日 平成7年(1995)9月8日

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 堀 雅彦

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

(72)発明者 中森 俊夫

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

(72)発明者 三木 啓司

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 穂上 照忠 (外1名)

(54)【発明の名称】皮膜密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板及びその製造方法

(57)【要約】(修正有)

【課題】P添加鋼を母材鋼板とし、優れた耐パウダリング性と耐チッピング性を有し、皮膜密着性に優れ、特に自動車用鋼板として好適な合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法を提供する。

【解決手段】重量%で、P: 0.010~0.10%、Si: 0.05~0.20%を含有し、かつ、Si (%) ≥ P (%) を満たすP添加鋼を母材とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板であつて、合金化処理後において皮膜中のFe濃度が8~11%で、皮膜と鋼板との界面(G A界面)のAl量が20mg/m²以上である合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、P: 0.010~0.10%、Si: 0.05~0.20%を含有し、かつ、Si (%) ≥ P (%) を満たすP添加鋼を母材とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板であって、合金化処理後において皮膜中のFe濃度が8~11%で、皮膜と鋼板との界面のAl量が20mg/m²以上であることを特徴とする皮膜密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】重量%で、P: 0.010~0.10%、Si: 0.05~0.20%を含有し、かつ、Si (%) ≥ P (%) を満たすP添加鋼を母材として合金化溶融亜鉛めっきを連続的に施す方法であって、還元焼純工程で600°C~900°Cの温度範囲まで昇温のち600°Cまで10°C/s以上の冷却速度で冷却して所定温度になった鋼板を、浴中のAl含有量が0.08~0.2%である溶融亜鉛めっき浴に浸漬して皮膜を付着させて後、420°Cから480°Cまでの温度域での平均昇温速度を20°C/s以上として480°C~550°Cの温度範囲に加熱し、この温度範囲で合金化処理することを特徴とする皮膜密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、P(磷)添加鋼を母材鋼板とし、優れた耐パウダリング性と耐チッピング性を有し、皮膜密着性に優れ、特に自動車用鋼板として好適な合金化溶融亜鉛めっき鋼板とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、家電、建材、および自動車等の産業分野においては溶融亜鉛めっき鋼板が大量に使用されているが、とりわけ、経済性、防錆機能、塗装後の性能等の点で優れる合金化溶融亜鉛めっき鋼板が広く用いられている。

【0003】合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、通常、適当な脱脂洗浄工程を経た後、もしくは脱脂洗浄を行うことなく、鋼板を弱酸化性雰囲気もしくは還元雰囲気で予熱した後還元性雰囲気で鋼板を焼純し、その後鋼板をめっき温度付近まで冷却して溶融亜鉛浴に浸漬することによって、鋼板の表面に連続的に溶融亜鉛めっきを施し、その後、合金化熱処理炉で500~600°Cの温度範囲で3~30s加熱保持し、その表面にFe-Zn合金めっき層を形成させることにより製造される。

【0004】形成されるめっき層はFe-Znの金属間化合物からなり、めっき層の平均Fe濃度は、一般的に8~12重量%である。めっきの付着量は、通常、片面当たり25~70g/m²であり、この範囲より少ないものは通常の手段では製造することが難しく、またこの範囲を上回るものはめっき層の耐パウダリング性を確保することが困難があるので一般には供給されていない。

【0005】合金化溶融亜鉛めっき鋼板の母材として、

従来から低炭素Alキルド鋼板、極低炭素Ti添加鋼板等が用いられてきたが、近年の自動車用材料の高強度化の要求にともない、安価で強化能の高いPを少量添加したP添加鋼が用いられるようになってきた。一方、自動車用材料として用いられる合金化溶融亜鉛めっき鋼板としては、プレス加工を行うため耐パウダリング性に優れた鋼板が要請されるとともに、塗装後の衝撃的な変形や剪断等のいわゆるチッピング衝撃に対してもめっき層の剥離を発生しない耐チッピング性が要求される。これらの耐パウダリング性および耐チッピング性が、自動車用鋼板の皮膜密着性として評価される。

【0006】合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜密着性の改善策として、耐パウダリング性については、上述のようにめっき付着量を制限したり、合金化処理の温度やヒートパターンの影響に関する研究に基づき合金化度を所定の範囲に限定することによって対応できる。しかし、衝撃的な変形や剪断を伴う耐チッピング性については、上記のような成形時の密着性の改善だけでは十分ではない。そこで、本発明者らは、Pを0.007%以下含有する鋼板を対象として、めっき層と鋼板との界面部分の粗さがR_zで6.5μm以上ある合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提案し、耐チッピング性を含む皮膜密着性の向上を図った(特開平6-81009号公報参照)。

【0007】しかしながら、最近では自動車の軽量化による燃費の向上が一層要求され、さらにPを0.010%以上含有するP添加鋼の使用が主流となっている。したがって、Pを意図的に多く添加したP添加鋼においても、皮膜密着性に優れる合金化溶融亜鉛めっき鋼板の開発が必要となる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の自動車用鋼板に対する軽量化、高強度化の要請に応え、Pを0.010%以上含有するP添加鋼を母材鋼板とする場合であっても、皮膜密着性に優れる合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法を確立することを課題としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、Pを0.010%以上含有するP添加鋼を母材とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、その皮膜密着性を向上させるため、母材鋼板の組成、溶融亜鉛めっき浴濃度、さらに溶融亜鉛めっきを付着させた時および合金化処理した時のめっき皮膜組成等を詳細に検討して、次のような知見を得た。以下、「%」は特に断らない限り重量%を示す。

【0010】母材にSiを含有させることによって、P添加鋼を母材とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板であっても、その皮膜密着性を向上させることができる。通常、めっき浴の組成は主としてAl-Znで構成されており、浴中のAl濃度は0.08~0.12%で管理されているが、溶融亜鉛めっきを付着させた時にAlはめっき皮膜中で富化する

傾向がある。特に母材に所定量のSiが含有されると、鋼板の表面に付着するめっき皮膜中のAl濃度が高くなる。さらに詳しくは、溶融亜鉛めっきを付着させた時にめっき皮膜と鋼板の界面（以下、「めっきまま界面」という）に富化するAl量（Fe-Al合金層として富化する）が増加する。しかも、上記のめっきまま界面に富化するAl量が $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上になると、合金化処理後のめっき皮膜と鋼板との界面（以下、「GA界面」という）に残存するAl量は $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上になる。

【0011】ところで、後述の実施例で示すように、合金化溶融亜鉛めっき鋼板においてGA界面に残存するAl量と皮膜密着性には相関があり、残存するAl量が $20\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であれば、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜密着性を著しく向上させることができる。

【0012】Si含有量が0.05%未満のP添加鋼では、めっき浴中のAl濃度が0.08~0.12%の範囲ではめっきまま界面のAl量を十分に増加させるのは困難である。めっき浴中のAl濃度を増加させれば、めっきまま界面に富化するAl量を増加させることができると、合金化処理における合金化速度が著しく低下する。さらに、合金化速度を確保するため加熱温度を上昇させれば、めっき皮膜に凹凸が生じ外観不良となるだけでなく、耐パウダリング性も著しく劣化する。

【0013】Si含有量が0.05%以上のP添加鋼を対象とした場合には、めっき浴中のAl濃度が0.08~0.12%であっても、還元焼鈍の条件を調整することによって、めっきまま界面のAl量を $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上にすることができる。すなわち、めっき前に、還元焼鈍時に再結晶温度（600°C~900°C）まで加熱した後、再結晶温度で保持（例えば、10~30s）して600°Cまでの冷却速度を $10^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上とし、めっき浴へ浸漬する材料温度を管理すれば（例えば、460°C以上）、めっきまま界面に $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上のAl量を富化することができる。

【0014】この現象は粒界へのSi酸化物の表面濃化の影響と推定される。通常、再結晶焼鈍後の冷却速度は $5^\circ\text{C}/\text{s}$ 程度が採用されており、この冷却時に再結晶した鋼板表面で表面濃化が生じる。このため、表面濃化にともなって粒界では反応性が低下し、溶融亜鉛めっきを付着させた時に初期のFe-Al合金層の生成が少なくなる。

【0015】これに対して、冷却速度を $10^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上にすることにより、冷却時の表面濃化を抑制し、溶融亜鉛めっきを付着させた時にも初期の反応性を高めることができて、めっきまま界面に多くのAl量を富化させることができる。

【0016】次に、GA界面に多く（ $20\text{mg}/\text{m}^2$ 以上）のAl量を残存させる方法を説明する。

【0017】多くのAl量を残存するGA界面では、その界面に微細な凹凸を形成させることによって皮膜密着性を向上させることができる。すなわち、めっきまま界面に富化されたAlは、合金化処理における合金化反応（Fe

-Znの拡散反応）を遅延させる働きがあり、かつ界面における分布は不均一である。このため、Fe-Znの拡散反応はGA界面に残存するAl量の影響をうけることとなり、Alの不均一な分布に応じてGA界面に凹凸を形成する。GA界面に形成される凹凸は、GA界面に残存するAl量が多くなるほど顕著となる。

【0018】Siが0.05%以上のP添加鋼においては、合金化処理が通常採用される範囲内のいかなる処理条件であっても、合金化処理後のめっき皮膜中のFe濃度を8~11%とし、GA界面にAl量を $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上残存させることができる。ここで、合金化処理後のめっき皮膜中のFe濃度が限定されるのは、次の理由による。めっき皮膜中のFe濃度は合金化処理によってFe-Znの拡散反応が進行するに伴って高くなるが、合金化処理後のFe濃度が8%未満の場合には、反応Fe量が不足しめっきの表層に未処理のZn（Zn）が残存して溶接性を劣化させ、一方、Fe濃度が11%を超える場合にはGA界面にΓ相が多く形成されて耐パウダリング性を悪化させるからである。

【0019】さらに本発明者らの検討によって、合金化処理の条件を調整すれば、GA界面のAl量を $20\text{mg}/\text{m}^2$ 以上にできることが明らかになった。すなわち、420°Cから480°Cまでの低温域での平均昇温速度を $20^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上にし、その後合金化処理を480°C~550°Cの温度範囲の高温域で行う。通常の昇温速度が $10\sim15^\circ\text{C}/\text{s}$ 程度であるから、この条件によれば、420~480°Cの低温域での合金化の進行が抑制され、GA界面に $20\text{mg}/\text{m}^2$ 以上のAl量を残存させることができる。

【0020】図1は上記の現象を説明するために合金化反応による界面挙動を示す鋼板表層部の断面拡大図であり、(a)は合金化反応前の界面状態を、(b)、(c)は低温域での合金化反応による界面挙動を、(d)は高温域での合金化反応による界面挙動をそれぞれ示している。

【0021】(a)においてめっきまま界面に存在するAlは、前述の通り、Fe-Al合金層3として存在する。

(b)に示すように、このFe-Al合金層3が低温域での合金化反応によって破壊される過程では、母材1およびZnめっき皮膜4の相互拡散であるFe-Znの拡散反応の起点は反応が活性となる粒界2の近傍となり、このときの拡散反応はバースト反応（粒界反応）として進展する。

(c)はFe-Znのバースト反応の進展状況を示しており、バースト反応は白矢印で指示するように、Fe-Al合金層3と母材1の界面と平行に広がって行く。このとき、Fe-Al合金層3の下方の母材側へZnが侵入する形で合金化が進行するため、低温域での合金化処理の時間が長いとGA界面にAl量を残存させ難くなる。

【0022】一方、(d)に示す高温域での合金化反応では、Fe-Znの拡散反応は粒界での反応より粒内での反応が速くなり、Fe-Al合金層3はバースト反応で破壊されるのではなく、粒内反応の影響をうけることになる。

Fe-Znの粒内反応はFe-Al合金層3を通して、黒矢印で示すように、Fe-Al合金層3と母材1の界面に対して垂直な方向から拡散反応が進行することになるので、GA界面にAl量を残存させ易くなる。したがって、本発明においては、420°C～480°Cの低温域での合金化処理の時間を短くする（昇温速度を速くする）ことによって、Fe-Znのバースト反応によるFe-Al合金層の破壊を抑制し、GA界面に20mg/m²以上のAl量を残存させることができる。

【0023】上述のように、Pを0.010%以上含有するP添加鋼を母材とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、母材に0.05%以上のSiを含有させるとともに、還元焼鈍の条件を調整することによってめっきまま界面のAl量を増加させ、さらに、合金化処理の条件を調整することによってGA界面のAl量を多く残存させることができることが分かった。さらに、本発明者らは、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜密着性を、Si含有量とP含有量との関連について検討を加えた。

【0024】図2は、母材中の成分（P、Si）組成と合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜密着性との関係を示す図である。供試材は、Siが0.01～0.4%、Pが0.01～0.20%の冷延鋼板を合金化溶融亜鉛めっき処理したものである。その処理条件は、還元焼鈍での再結晶温度から600°Cまでの冷却速度を10°C/s以上とし、Al濃度が0.08～0.12%の浴中に浸漬してめっき皮膜を付着させた後、420°Cから480°Cまでの温度域で昇温速度を20°C/s以上として、480°C～550°Cの温度範囲で合金化処理を行った。

【0025】皮膜密着性（耐チッピング性）の評価は、塗装後、-20°C以下の温度環境で、石をぶつける衝撃試験を行った。評価の基準はP含有量が0.010%のP添加鋼（Si添加なし）が有する皮膜密着性とし、これより良好なものを○とし、同等またはそれより劣化するものを×として評価し、その結果を図2に示している。図2から明らかのように、皮膜密着性を向上させるには、Si含有量が0.05%以上で、かつSi（%）≥P（%）を満たす必要がある。なお、図2では耐パウダリング性については触れていないが、合金化処理した後の皮膜中のFe濃度を8～11%の範囲で管理すれば、図中の耐チッピング性が良好な条件は耐パウダリング性においても良好な条件であることを後述の実施例で確認している。

【0026】本発明は、上記の知見に基づいて完成されたものであり、下記の（1）の合金化溶融亜鉛めっき鋼板および（2）の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を要旨としている。

【0027】（1）重量%で、P：0.010～0.10%、Si：0.05～0.20%を含有し、かつ、Si（%）≥P（%）を満たすP添加鋼を母材とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板であって、合金化処理後において皮膜中のFe濃度が8～11%で、皮膜と鋼板との界面（GA界面）のAl量が20mg/m²以上であることを特徴とする皮膜密着性に優れた

合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【0028】（2）重量%で、P：0.010～0.10%、Si：0.05～0.20%を含有し、かつ、Si（%）≥P（%）を満たすP添加鋼を母材として合金化溶融亜鉛めっきを連続的に施す方法であって、還元焼鈍工程で600°C～900°Cの温度範囲まで昇温ののち600°Cまで10°C/s以上の冷却速度で冷却して所定温度になった鋼板を、浴中のAl含有量が0.08～0.2%である溶融亜鉛めっき浴に浸漬して皮膜を付着させて後、420°Cから480°Cまでの温度域での平均昇温速度を20°C/s以上として480°C～550°Cの温度範囲に加熱し、この温度範囲で合金化処理することを特徴とする皮膜密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【0029】上記（2）において「所定温度になった鋼板」とは、還元焼鈍時に再結晶温度（600°C～900°C）まで加熱した後、600°Cまでの冷却速度を10°C/s以上とし、溶融亜鉛めっき浴に浸漬する前の材料温度が例えば、460°C以上になるよう管理された鋼板を意味する。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明における母材鋼板はPを意図的に添加したP添加鋼であればよく、低炭素鋼または極低炭素鋼等の鋼種や熱延材または冷延材等の鋼板の種類は特に限定しない。母材鋼板の組成としては、Pは0.010～0.10%とする。Pを0.10%を超えて含有する鋼であっても皮膜密着性に同様の効果はあるが、合金化処理の速度が著しく遅延するため、上限を0.10%とした。Siは0.05～0.2%とする。Si含有量が0.05%未満では、前述のとおり、皮膜密着性の改善が図れず、一方、含有量が0.2%を超えると、プレFeめっき、前酸化等の処理を行わないとめっきが発生するおそれがあるからである。さらに皮膜密着性を確保するためには、鋼中のSiとPの関係がSi（wt%）≥P（wt%）の条件を満たす必要がある。

【0031】母材鋼板が含有するであろう成分として、C、S、Mn、Ti、Mg、Cr、Ni、Cu、Nb、Ta、AlおよびB等が挙げられるが、これらがP、Si以外に一種または二種以上含有されていても、下記の成分範囲であれば本発明の効果は十分に達成されることを確認している。

【0032】C：0.001～0.2%、S：0.03%以下、Mn：0.10～2.0%

Ti：0.1%以下、Mg：1.0%以下、Cr：2.0%以下

Ni：2.0%以下、Cu：2.0%以下、Nb：0.1%以下

Ta：0.1%以下、Al：0.1%以下、B：0.1%以下

本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、上記の母材を用いてGA界面のAl量を20mg/m²以上に限定することを特徴としている。前述の通り、Al量が20mg/m²未満ではめ

つき皮膜と鋼板表面との密着性が乏しくなる。通常、G A界面に残留するAl量が多いということは界面での反応速度が局所的に遅延したこと、言い換えれば、局所的には反応が促進されたことを意味している。したがって、G A界面にAlが多く存在することは、G A界面に多くの凹凸が形成されることになるので、それだけ皮膜密着性が向上する。このような知見を前提として、G A界面のAl量の下限は実験的には $20\text{mg}/\text{m}^2$ となる。上限について明確な知見はないが、以下に説明する製造条件ではG A界面のAl量が $300\text{mg}/\text{m}^2$ を越えることは無かった。

【0033】本発明の方法は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造に従来から用いられていた連続溶融亜鉛めっきラインを利用して実施することができ、一般に還元焼鈍工程→溶融亜鉛めっき工程→合金化処理工程が採用される。以下、本発明の方法を各工程順に説明する。使用する鋼板は冷延または熱延後、必要に応じて脱脂する。

【0034】脱脂は、 60°C 程度の通常 $2\sim3\%$ 程度の水酸化ナトリウム水溶液中で $10\sim300$ 秒程度行われる。また、トリクレン、シンナーなどの有機溶剤脱脂、オルソ珪酸ソーダ水溶液中の電解脱脂などを行ってもよい。脱脂された鋼板は、十分水洗され、ブローなどで乾燥した後、 600°C 程度で予備加熱されることがある。

【0035】1. 還元焼鈍工程

鋼板は、再結晶温度の $600^\circ\text{C}\sim900^\circ\text{C}$ の範囲で加熱され、所定時間（例えば、 $10\text{s}\sim30\text{s}$ ）保持の後、冷却速度 $10^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上で 600°C まで冷却され、さらに所定温度まで冷却速度の限定ではなく冷却された後、次の溶融亜鉛めっき工程に送られる。

【0036】加熱温度の下限を 600°C とするのは、 600°C 未満では還元速度が遅く、鋼板表面に微量の鉄酸化物が残存し、次工程で不めっきの要因となるためである。一方、加熱温度の上限を 900°C とするのは、 900°C を超えて加熱すると鋼板の形状を保持することができず、操業時に鋼板の局所的な伸びが生じたり、板破断が生じたりするからである。この還元（焼鈍）処理は、鋼板表面の鉄酸化物を十分還元されるため、水素濃度 2% 以上 25% 以下程度で、露点は -60°C 以上 0°C 以下程度の雰囲気で行うのが好ましい。また、加熱方式は、誘導加熱、通電加熱、ラジアントチューブ方式、赤外加熱方式などが可能である。冷却については $10^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上を実現するために、炉冷では不十分であり、冷却ゾーンを設置し、還元性の冷却ガスを吹き付ける方式、また冷却ゾーン内で冷却ガスを循環させるなどの方式を採用するのが好ましい。

【0037】再結晶温度での保持時間は $10\text{s}\sim30\text{s}$ とするのが好ましい。保持時間が 10s 未満では、十分な還元が起らざる鋼板の反応性が劣化する傾向があり、また 30s を超えて保持すると、Si酸化物を粒界に偏析しめっきまま界面に所定量のAl量を付加できない場合もある。また、再結晶温度での保持ののち、冷却速度 $10^\circ\text{C}/\text{s}$ 以下で

600°C まで冷却するのは、前述のとおり、めっきまま界面に所定量のAl量を富化するためである。なお、再結晶温度が 600°C のものは表面にSi酸化物が生成されないため保持時間の上限および冷却速度を特に限定する必要がない。

【0038】2. 溶融亜鉛めっき工程

めっき浴の組成は主としてAl-Znで構成されており、Al濃度は $0.08\sim0.2\%$ の範囲で管理する。ここで言うAl濃度は、浴中全Al濃度からFe-Al合金層中のAl濃度を差し引いた値を有効Al濃度としている。めっき浴中のAl濃度が 0.08% 未満では、皮膜密着性を向上することができない。一方、Al濃度が 0.2% を超える場合には、合金化処理の時間が長くなる。

【0039】めっき浴の温度は $420^\circ\text{C}\sim520^\circ\text{C}$ で管理するのが好ましい。 420°C 未満では凝固点近傍であるため操業が不安定になる恐れがあり、 520°C を超えるとFeの溶出量が増加し、ドロス発生が顕著になる。通常、めっき直前の鋼板温度も、めっき浴の温度管理にあわせ、 $420^\circ\text{C}\sim520^\circ\text{C}$ とするのが好ましい。溶融亜鉛めっきを付着させた時の目付量（皮膜の付着量）は $25\sim70\text{g}/\text{m}^2$ 程度にするのが好ましい。

【0040】目付量が下限の $25\text{g}/\text{m}^2$ 未満であると、現在のガスワイピング技術では安定して製造できない恐れがあり、一方、上限の $70\text{g}/\text{m}^2$ を超えると、次工程の合金化処理をが十分に完了できない恐れがあるからである。

【0041】めっきまま界面のAl量は $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上に富化させる必要がある。前述のように、めっきまま界面に $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上のAlを存在させれば、G A界面でのAl量を $20\text{mg}/\text{m}^2$ 以上残存させることができる。これは、現状の技術レベルを前提とする条件であるが、めっきまま界面のAlを拡散させずに全てG A界面に残存させることができれば、めっきまま界面のAl量はG A界面のそれと一致させることができる。

【0042】3. 合金化処理工程

合金化処理の条件は、 420°C から 480°C までの低温域における昇温速度を $20^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上とし、 $480^\circ\text{C}\sim550^\circ\text{C}$ の温度範囲で合金化処理することとしている。この処理によって、G A界面のAl量を $20\text{mg}/\text{m}^2$ 以上残存させることができる。昇温速度が $20^\circ\text{C}/\text{s}$ に達しない場合には、G A界面に所定のAl量を残存させることができず、鋼板の皮膜密着性を改善することができない。一方、昇温速度の上限は特に定めないが、制御できる範囲として $200^\circ\text{C}/\text{s}$ となる。合金化温度が 480°C 未満では合金化処理の速度が低下するだけでなく、G A界面のAl量を低下させる恐れがある。また、合金化温度が 550°C を超えると反応Fe量を制御することが困難になり、皮膜中のFe濃度が適正範囲を外れる恐れがある。

【0043】上記の合金化処理によって、皮膜中のFe濃度を $8\sim11\%$ にする。前述の通り、Fe濃度の上限を 11% とするのは、皮膜密着性の一要素である耐パウダリング

性を適正にするためであり、また、Fe濃度の下限を8%にすることは、溶接性を確保し皮膜密着性を向上させるためである。

【0044】合金化処理の加熱方法については、誘導加熱、直接通電、バーナー、赤外線による加熱などがあるが、急速加熱を目的とするため、誘導加熱、直接通電などが好ましい。

【0045】上記のように母材鋼板の組成、前焼鈍条件、溶融亜鉛めっき条件および合金化処理条件を設定することにより、皮膜密着性の優れた合金化溶融亜鉛めっ

き鋼板を製造することができる。

【0046】以下に、本発明の効果を実施例に基づいて説明する。

【0047】

【実施例1】表1および表2に示す鋼種1～41のP添加鋼からそれぞれ板厚0.8mm、幅80mm、長さ200mmの冷延鋼板を作製し、これらを母材として次の条件で合金化溶融亜鉛めっき処理を行った。

【0048】

【表1】

表 1

鋼種	符 号	C (%)	P (%)	Si (%)	Mn (%)	S (%)	Sol. Al (%)	Ti (%)
1	P1-S1	0.003	0.010	0.01	0.10	0.005	0.030	0.01
2	P1-S3	0.003	0.010	0.03	0.10	0.005	0.030	0.01
3	P1-S5	0.003	0.010	0.05	0.10	0.005	0.030	0.01
4	P1-S10	0.003	0.010	0.10	0.10	0.005	0.030	0.01
5	P1-S15	0.003	0.010	0.15	0.10	0.005	0.030	0.01
6	P1-S20	0.003	0.010	0.20	0.10	0.005	0.030	0.01
7	P2-S4	0.003	0.020	0.04	0.10	0.005	0.080	0.01
8	P2-S5	0.003	0.020	0.05	0.10	0.005	0.030	0.01
9	P2-S10	0.003	0.020	0.10	0.10	0.005	0.030	0.01
10	P2-S15	0.003	0.020	0.15	0.10	0.005	0.030	0.01
11	P3-S1	0.003	0.030	0.01	0.10	0.005	0.030	0.01
12	P3-S3	0.003	0.030	0.03	0.10	0.005	0.030	0.01
13	P3-S5	0.003	0.030	0.05	0.10	0.005	0.030	0.01
14	P3-S7	0.003	0.030	0.07	0.10	0.005	0.030	0.01
15	P3-S10	0.003	0.030	0.10	0.10	0.005	0.030	0.01
16	P3-S20	0.003	0.030	0.20	0.10	0.005	0.030	0.01
17	P4-S5	0.003	0.040	0.05	0.10	0.005	0.030	0.01
18	P4-S7	0.003	0.040	0.07	0.10	0.005	0.030	0.01
19	P5-S1	0.003	0.050	0.01	0.10	0.005	0.030	0.01
20	P5-S3	0.003	0.050	0.03	0.10	0.005	0.030	0.01
21	P5-S4	0.003	0.050	0.04	0.10	0.005	0.030	0.01

【0049】

【表2】

表 2

鋼種	符号	C (%)	P (%)	Si (%)	Mn (%)	S (%)	Sol. Al (%)	Ti (%)
22	P5-S5	0.003	0.050	0.05	0.10	0.005	0.030	0.01
23	P5-S7	0.003	0.050	0.07	0.10	0.005	0.030	0.01
24	P5-S10	0.003	0.050	0.10	0.10	0.005	0.030	0.01
25	P5-S15	0.003	0.050	0.15	0.10	0.005	0.030	0.01
26	P5-S20	0.003	0.050	0.20	0.10	0.005	0.030	0.01
27	P6-S7	0.003	0.060	0.07	0.10	0.005	0.030	0.01
28	P7-S5	0.003	0.070	0.05	0.10	0.005	0.030	0.01
29	P7-S7	0.003	0.070	0.07	0.10	0.005	0.030	0.01
30	P7-S10	0.003	0.070	0.10	0.10	0.005	0.030	0.01
31	P8-S1	0.003	0.080	0.01	0.10	0.005	0.030	0.01
32	P9-S5	0.003	0.090	0.05	0.10	0.005	0.030	0.01
33	P9-S8	0.003	0.090	0.08	0.10	0.005	0.030	0.01
34	P9-S9	0.003	0.090	0.09	0.10	0.005	0.030	0.01
35	P10-S1	0.003	0.100	0.01	0.10	0.005	0.030	0.01
36	P10-S5	0.003	0.100	0.05	0.10	0.005	0.030	0.01
37	P10-S9	0.003	0.100	0.09	0.10	0.005	0.030	0.01
38	P10-S10	0.003	0.100	0.10	0.10	0.005	0.030	0.01
39	P10-S15	0.003	0.100	0.15	0.10	0.005	0.030	0.01
40	P10-S20	0.003	0.100	0.20	0.10	0.005	0.030	0.01
41	P13-S9	0.003	0.130	0.09	0.10	0.005	0.030	0.01

【0050】1. 還元焼鈍工程

予備加熱を窒素中で 550°Cまで昇温し 200°Cまで冷却した後、還元焼鈍を10%水素-窒素（露点-60°C以下）の雰囲気で 800°Cまで昇温速度15°C/sで昇温し保持時間20s とし、常温の還元ガスを鋼板サンプルに吹き付け15°C/sの冷却速度で600°Cまで冷却し、さらに 480°Cまで放冷した。

【0051】2. 溶融亜鉛めっき工程

Al濃度が0.12%（全Al量-合金層中Al量）で、浴温度が 460°Cのめっき浴に、材料温度が 480°Cの鋼板を1s 浸漬してめっきを施した。

【0052】3. 合金化処理工程

この鋼板を直接通電加熱により 420°Cから 480°Cまでの低温域における昇温速度を20~40°C/sとして加熱し、合金化処理温度を 500±20°C、保持時間を20~40s として処理した後、放冷により冷却した。このときの皮膜中のFe濃度は、8~11%である。

【0053】上記の条件で製造した鋼板の合金化処理後のGA界面のAl量を測定するとともに、皮膜密着性を評価した。その結果を表3および表4に示す。GA界面の

Al量は幅 100mm、長さ100mm の鋼板を発煙硝酸で溶解した後、鋼板の表面に残存するAlをイビット含有10%塩酸中で溶解し、溶液分析にて測定した。

【0054】皮膜密着性的評価は、低温衝撃試験の方法による耐チッピング性の評価とした。幅70mm、長さ150mm の鋼板を試験片として、市販の浸漬式リン酸塩処理液で下地処理した後、カチオン型電着塗料による下塗り→中塗り→上塗りの3コート塗装（合計膜厚：100 μm）を施した。得られた塗装鋼板を-20°Cの冷却条件で保持し、グラベロ試験機で直径4~6 mmの砂利石10個を空気圧 2.0Kg/cm²、衝突速度100~150Km/hrの条件で衝突させ、各衝突点での塗装の剥離径を測定した。この平均剥離径が 4.0mm未満の場合には良好と評価して表中では○で示し、4.0mm以上の場合には不良と評価して表中では×で示す。なお、表3および表4には、溶融亜鉛めっきを付着させた時の目付量および合金化処理後の皮膜中のFe濃度を併せて示す。

【0055】

【表3】

表 3

発明区分	鋼種	符号	皮膜中 Fe濃度 (%)	目付量 g/m ²	G A 界面 Al量 mg/m ²	密着性 評価
比較例	1	P1-S1	8 ~ 10	55 ~ 70	10	×
	2	P1-S3	9 ~ 11	50 ~ 60	15	×
本発明例	3	P1-S5	8 ~ 11	60 ~ 70	40	○
	4	P1-S10	9 ~ 11	50 ~ 60	50	○
	5	P1-S15	9 ~ 10	55 ~ 70	85	○
	6	P1-S20	9 ~ 11	50 ~ 60	120	○
比較例	7	P2-S4	8 ~ 11	60 ~ 70	10	×
本発明例	8	P2-S5	9 ~ 11	60 ~ 70	50	○
	9	P2-S10	10	50 ~ 60	50	○
	10	P2-S15	8 ~ 10	55 ~ 70	80	○
比較例	11	P3-S1	9 ~ 11	50 ~ 60	5	×
	12	P3-S3	8 ~ 11	55 ~ 70	10	×
本発明例	13	P3-S5	9 ~ 11	50 ~ 60	50	○
	14	P3-S7	8 ~ 10	60 ~ 70	80	○
	15	P3-S10	9 ~ 11	50 ~ 60	100	○
	16	P3-S20	8 ~ 11	55 ~ 70	120	○
	17	P4-S5	9 ~ 11	50 ~ 60	50	○
	18	P4-S7	10 ~ 11	60 ~ 70	80	○
比較例	19	P5-S1	8 ~ 10	60 ~ 70	—	×
	20	P5-S3	9 ~ 11	50 ~ 60	10	×
	21	P5-S4	8 ~ 11	60 ~ 70	15	×

【0056】

【表4】

表 4

発明区分	鋼種	符号	皮膜中 鉄濃度 (%)	目付量 g/m ²	GA界面 Al量 mg/m ²	密着性 評価
本発明例	22	P5-S5	9～11	60～70	20	○
	23	P5-S7	8～10	50～60	80	○
	24	P5-S10	9～11	55～70	100	○
	25	P5-S15	8～11	50～60	100	○
	26	P5-S20	9～11	60～70	120	○
	27	P6-S7	8～10	50～60	30	○
比較例	28	P7-S5	8～9	55～70	15	×
本発明例	29	P7-S7	9～11	50～60	25	○
	30	P7-S10	8～10	55～70	50	○
比較例	31	P8-S1	9～11	50～60	—	×
	32	P8-S5	8～11	60～70	10	×
	33	P8-S8	9～11	50～60	15	×
本発明例	34	P9-S9	10～11	55～70	20	○
比較例	35	P10-S1	8～10	50～60	—	×
	36	P10-S5	9～11	60～70	—	×
	37	P10-S8	8～11	60～70	15	×
本発明例	38	P10-S10	9～11	50～60	20	○
	39	P10-S15	8～11	60～70	50	○
	40	P10-S20	9～11	60～70	100	○
比較例	41	P13-S9	10～11	50～60	15	×

【0057】表3および表4の結果から、GA界面のAl量および皮膜中のFe濃度が本発明の規定範囲であれば、鋼板の皮膜密着性（耐チッピング性）に優れることが分かる。

【0058】

【実施例2】表5に示す鋼種A～GのP添加鋼から板厚

0.8mm、幅100mm、長さ250mmの冷延鋼板（未焼純材）を作製し、これを母材として予め10%NaOH溶液で脱脂した後、次の条件で合金化溶融亜鉛めっき処理を行った。

【0059】

【表5】

表 5

鋼種	C (%)	P (%)	Si (%)	Mn (%)	S (%)	Sol. Al (%)	Ti (%)
A	0.003	0.010	0.07	0.40	0.008	0.028	0.008
B	0.003	0.025	0.05	0.40	0.009	0.029	0.009
C	0.002	0.035	0.12	0.30	0.006	0.025	0.010
D	0.003	0.045	0.07	0.31	0.004	0.037	0.008
E	0.004	0.045	0.13	0.20	0.008	0.053	0.055
F	0.004	0.050	0.07	1.20	0.008	0.053	0.025
G	0.003	0.080	0.10	1.15	0.007	0.047	0.047

【0060】1. 還元焼純工程

装置内で各種条件（絶対圧で1atm）で予熱し、予備加熱を窒素中で550°Cまで昇温し200°Cまで冷却した後、還元焼純を10%水素-窒素（露点-60°C以下）の雰囲気で700°C～850°Cまで昇温速度15°C/sで昇温し保持時間20

sで冷却速度5°C/s～15°C/sで600°Cまで冷却し、さらに460°Cまで冷却する条件で行った。

【0061】2. 溶融亜鉛めっき工程

Al濃度が0.08～0.20%（全Al量-合金層中Al量）で浴温度が460°Cのめっき浴中に、材料温度460°Cの鋼板を1

s 浸漬してめっきを施した。

【0062】3. 合金化処理工程

この鋼板を直接通電加熱により 420°Cから 480°Cまでの低温域における昇温速度を10~40°C/sとして加熱し、合金化処理の到達温度 460°C~580 °Cで保持時間10~40 sとした後、放冷により冷却した。このときの皮膜中のFe濃度は、8~11%である。

【0063】上記の条件で製造した鋼板の合金化処理後のGA界面のAl量を測定するとともに、皮膜密着性の評価として低温衝撃試験による耐チッピング性とカップ絞り試験による耐パウダリング性の評価を行った。その結果を表6および表7に示す。

【0064】但し、表中の密着性①は耐パウダリング性

の評価を示し、密着性②は耐チッピング性の評価を示している。また、GA界面のAl量の測定と耐チッピング性の評価は実施例1と同じ要領で行った。

【0065】耐パウダリング性の評価は、合金化処理した鋼板を直径60mmの円板状に打ち抜きして、ポンチ直径30mmでダイス肩半径3 Rの円筒絞り試験を行った後、鋼板の外側円筒部のテープ剥離を行い、剥離重量を測定して行った。この剥離重量が25mg未満の場合には良好と評価して表中では○で示し、25mg以上35mg未満の場合には通常と評価して表中では△で示し、35mg以上の場合には不良と評価して表中では×で示す。

【0066】

【表6】

表 6

発明区分	鋼種	還元焼純		合金化条件			浴中Al濃度wt%	GA界面Al量mg/m ²	皮膜中Fe量(%)	密着性①	密着性②
		到達温度(°C)	冷却速度°C/s	到達温度(°C)	保持時間s	昇温速度°C/s					
本発明例	A	800	15	480	40	20	0.12	80	10	○	○
		800	15	500	30	30	0.12	80	11	○	○
		800	10	520	20	30	0.10	80	9	○	○
比較例	A	800	10	500	30	15*	0.10	15	10	△	×
		800	10	580*	10	20	0.10	10	10	×	×
		800	5*	520	10	20	0.10	10	10	×	×
		800	10	530	20	10	0.10	10	10	△	×
本発明例	B	750	10	480	20	20	0.12	60	10	○	○
		750	10	480	30	30	0.14	80	11	○	○
		750	15	500	30	20	0.14	40	10	○	○
		750	10	550	10	40	0.08	80	8	○	○
比較例	B	750	10	580*	20	40	0.12	10	13*	×	×
		750	15	520	20	5*	0.12	15	11	×	×
		750	10	520	60	30	0.08	10	12*	△	×
本発明例	C	850	15	480	60	20	0.10	20	11	○	○
		850	10	480	30	30	0.15	30	10	○	○
		850	10	520	30	20	0.12	40	10	○	○
		850	15	500	30	30	0.12	40	10	○	○
		650	10	550	10	30	0.12	20	11	○	○
比較例	C	850	15	580	10	30	0.10	10	11*	×	×
		850	10	500	30	10*	0.12	15	10	△	×

注) i) *は本発明の規定する範囲外であることを示す。

ii) 還元焼純での冷却速度は到達温度から 500°Cまでの平均の冷却速度を示す。

iii) 合金化条件での昇温速度は 420°Cから 480°Cまでの平均の昇温速度を示す。

【0067】

【表7】

表 7

発明区分	鋼種	還元焼純		合金化条件			浴中Al濃度 wt%	GA界面 Al量 mg/a*	皮膜中 Fe量 (%)	密着性 ①	密着性 ②
		到達温度 (°C)	冷却速度 °C/s	到達温度 (°C)	保持時間 s	昇温速度 °C/s					
本発明例	D	750	10	480	20	20	0.12	50	11	○	○
		750	15	520	20	30	0.12	50	10	○	○
		750	10	550	10	30	0.20	120	10	○	○
比較例	D	750	10	480	40	10*	0.12	15	11	△	×
本発明例	E	800	15	480	30	30	0.14	40	10	○	○
		800	15	520	20	20	0.14	40	9	○	○
		800	10	550	10	30	0.14	30	10	○	○
比較例	E	800	15	580*	20	20	0.14	10	11	△	×
本発明例	F	700	15	500	30	30	0.14	40	10	○	○
		700	15	520	20	20	0.14	40	9	○	○
		700	10	550	10	30	0.14	30	10	○	○
本発明例	G	800	15	520	20	20	0.14	40	9	○	○

注) i) 本発明の規定する範囲外であることを示す。

ii) 還元焼純での冷却速度は到達温度から 600°Cまでの平均の冷却速度を示す。

iii) 合金化条件での昇温速度は 420°Cから 480°Cまでの平均の昇温速度を示す。

【0068】以上の結果より、P添加鋼においても、母材鋼板の組成、還元焼純の条件、めっき浴の条件および合金化処理の条件を本発明の規定範囲内に限定することにより、耐パウダリング性と耐チッピング性で表される皮膜密着性に優れる合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造できることが分かる。

【0069】

【発明の効果】本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、P添加鋼を母材鋼板としながらも優れた耐パウダリング性と耐チッピング性を有し、特に自動車用鋼板として十分な皮膜密着性を発揮することができる。しかも、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法は、従来から用いられていた連続溶融亜鉛めっきラインに適用がで

き、効率的かつ経済的に合金化溶融亜鉛めっき処理を施すことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の合金化処理を説明するために合金化反応による界面挙動を示す鋼板表層部の断面拡大図である。

【図2】母材中の成分(P、Si)組成と合金化溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜密着性との関係を示す図である。

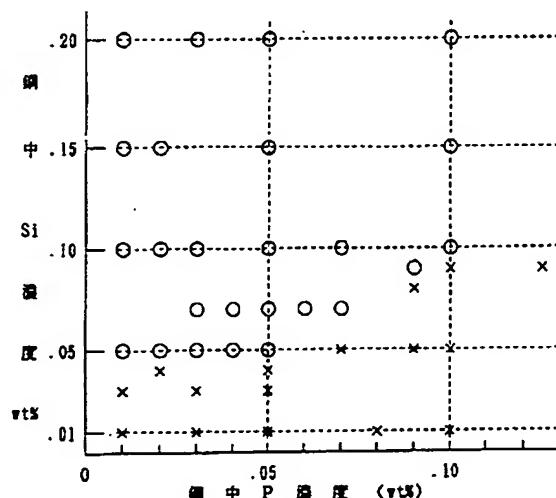
【符号の説明】

1…母材 2…粒界 3…Fe-Al合

金層

4…亜鉛めっき皮膜

【図2】



【図1】

